

Primjena elektroanalitičkih metoda u analitičkoj kemiji

Prkić, Ivana

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:182:229030>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2023-03-27**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Ivana Prkić

Primjena elektroanalitičkih metoda u analitičkoj kemiji

Završni rad

Mentor:

doc. dr. sc. Olivera Galović

Osijek, 2020.g.

Sažetak

Elektroanalitičke metode su metode koje imaju široku primjenu. Pomoću tih metoda proučavamo kemijske promjene, odnosno interakcije na molekularnoj i atomskoj razini, koje nastaju utjecajem električne struje koja protječe elektrokemijskim člankom. Svojstva električne struje, direktno ili indirektno, su povezana s koncentracijom analita u otopini koja se ispituje. S obzirom na svojstva struje koja prolazi elektrokemijskim člancima razlikujemo: amperometriju, polarografiju, potenciometriju, kulometriju, konduktometrije te elektrogravimetriju. Najpogodnija metoda je ona koja je najosjetljivija, najpreciznija i najtočnija za određeni eksperiment, ovisno o analitu. U ovom radu opisat će se navedene metode te navesti njihova primjena u svakodnevnom životu.

Ključne riječi: elektrokemijski članak, analit, radna elektroda, referentna elektroda, indikatorske elektrode

Summary

Electroanalytical techniques encompass a wide range of quite diverse methods such as amperometry, potentiometry, polarography, coulometry, conductometry and electrogravimetry. Electroanalytical methods study chemical reactions, on molecular and atomic level, induced by electricity. Properties of electricity depend, directly or indirectly, on concentration of analyte. The most convenient method is the one that is sensitive and precise for a specific analyte in experiment. This paper presents an overview of earlier mentioned electroanalytical methods and their implication in everyday life.

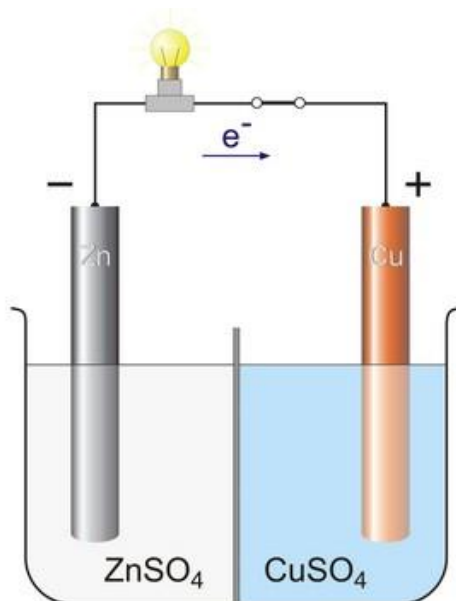
Key words: electrochemical cell, analyte, working electrode, reference electrode, indicator electrode

Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Potencijometrija.....	4
2.1. Referentna elektroda	4
2.2. Indikatorska elektroda.....	7
2.2.1. Metalne elektrode	7
2.2.2. Membranske elektrode	8
2.3. Potencijometrijska mjerenja.....	10
2.4. Primjena potencijometrije	11
3. Voltometrija.....	13
3.1. Amperometrija	14
3.2. Hidrodinamička voltometrija	14
3.3. Polarografija.....	16
3.4. Primjena voltometrije, amperometrije i polarografije.....	17
4. Elektrogravimetrija.....	19
4.1. Primjena elektrogravimetrije	20
5. Kulometrija.....	22
5.1. Potencijostatička kulometrija	23
5.2. Amperostatička kulometrija.....	23
5.3. Primjena kulometrije.....	23
6. Konduktometrija.....	25
6.1. Primjena konduktometrije.....	28
7. Zaključak.....	29
8. Literatura	30

1. Uvod

Elektrokemija je grana kemije koja se bavi kemijskim promjenama povezanim s električnom strujom. U elektrokemiju se svrstavaju elektroanalitičke metode koje proučavaju tvari na temelju zakona elektromagnetizma, odnosno na temelju oksido-redukcijskih reakcija [1]. U elektroanalitičke metodama svrstavamo potenciometriju, voltometriju, amperometriju, polarografiju, elektrogravimetriju, kulometriju te konduktometriju. Obilježja elektroanalitičkih metoda uočavamo u elektrokemijskom članku. Elektrokemijski članak sastoji se od dvije elektrode, anode i katode. Elektrode trebaju biti povezane s metalnim vodičem kako bi se mogli prenositi elektroni s anode na katodu. Osim toga, elektroliti, otopine u koje su uronjene elektrode, bi trebali biti u kontaktu, koristeći solni most ili polupropusnu membranu, kako bi se osiguralo pokretanje iona prilikom protoka struje [2]. Razlikujemo dva tipa elektrokemijskog članka, galvanski i elektrolitički. Galvanskom članku nije potreban vanjski izvor struje kao kod elektrolitičkog članka. Kemijska energija galvanskog članka pretvara se u električnu, dok kod elektrolize dolazi do pretvorbe električne energije u kemijsku. Na anodi se odvija oksidacija, a na katodi redukcija. Elektroda može donirati ili primiti elektrone samo od tvari koje se nalaze u električnom dvosloju koji je načinjen od slobodnih nosioca naboja na površini metala i od iona suprotnog naboja u otopini na površini elektrode. Slika 1. prikazuje Daniellov članak koji je najstariji galvanski članak. Sastoji se od bakrove elektrode uronjene u zasićenu otopinu bakrova (II) sulfata i od cinkove elektrode uronjene u razrijeđenu otopinu cinkova (II) sulfata. Ta dva polučlanka odvojena su granicom između otopine različite gustoće, polupropusnom membranom.



Slika 1. Daniellov članak [3]

Prilikom odvijanja oksidacije i redukcije dolazi do pojave razlike elektrodnog potencijala. Elektrodni potencijal ovisi o temperaturi te aktivitetu reaktanata i produkata što je vidljivo iz Nernstove jednadžbe (1) koja glasi:

$$E_{\text{članka}} = E_{\text{članka}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{oks}}^n}{a_{\text{red}}^m} \quad (1)$$

u kojoj je m stehiometrijski koeficijent reduciranog oblika, a n stehiometrijski koeficijent oksidiranog oblika. R predstavlja opću plinsku konstantu, F je Faradayeva konstanta. T je termodinamička temperatura, a n je množina tvari. $E_{\text{članka}}^0$ je standardni elektrodni potencijal sustava [4]. Standardni elektrodni potencijal je potencijal koji je mjereno pri standardnim uvjetima ($p = 101325 \text{ Pa}$, $T = 298,15 \text{ K}$).

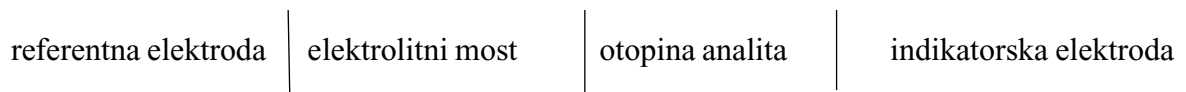
Da bi se izmjerio potencijal elektrode u članku potrebna je referentna elektroda. Standardna vodikova elektroda (SVE) po dogovoru ima potencijal jednak nuli pri svim temperaturama te se zbog toga dobiveni ukupni potencijal članka koji sadrži standardnu vodikovu elektrodu pridodaje drugoj elektrodi. Ukoliko je elektrodni potencijal pozitivan znači da je pripadna elektroda katoda, a ukoliko je negativan tada je anoda [5]. Izraz, elektrodni potencijal, pravilno je koristiti samo za polureakcije napisane kao redukcija što je vidljivo na Slici 2. i određeno Stockholmskom konvencijom, IUPAC (eng. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, IUPAC). U suprotnom dolazi do promjene predznaka elektrodnog potencijala [2].

$e^- + \text{Ag}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0.80
$e^- + \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0.77
$2e^- + \text{I}_2(\text{aq}) \rightarrow 2\text{I}^-(\text{aq})$	+0.54
$4e^- + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 4\text{OH}^-(\text{aq})$	+0.41
$2e^- + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.34
$e^- + \text{AgCl}(\text{s}) \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	+0.22
$2e^- + \text{Sn}^{4+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+0.15
$2e^- + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0.00
$2e^- + \text{Sn}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0.14
$e^- + \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cr}^{2+}(\text{aq})$	-0.41
$2e^- + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.45
$3e^- + \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cr}(\text{s})$	-0.74
$2e^- + \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.76

Slika 2. Vrijednost standardnih elektrodnih potencijala za navedene reakcije [6]

2. Potenciometrija

Potenciometrija je utemeljena na Nernstovoj jednadžbi prema kojoj elektrodni potencijal članka ovisi o aktivitetu analita. Otkrivena je od strane Walthera Nernsta 1889.g. Na temelju tog otkrića Robert Behrend je predstavio prvu potenciometrijsku analizu eksperimentom titracije kloridnih i bromidnih iona s Hg_2NO_3 [7]. Potenciometrijski članak prikazan je na Slici 3.

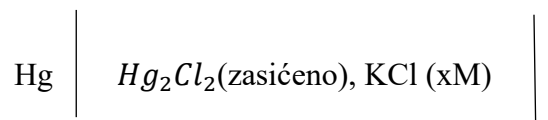


Slika 3. Shematski prikaz potenciometrijskog članka [2]

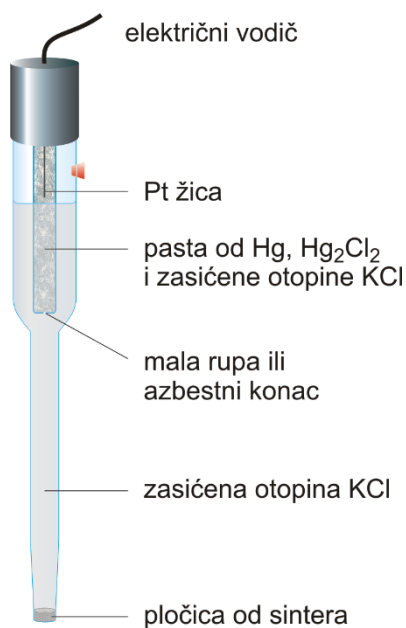
2.1. Referentna elektroda

Referentna elektroda je anoda koja ima točno određeni potencijal neovisan o koncentraciji analita ili drugih iona prisutnih u otopini. Primjer takve elektrode je, prethodno spomenuta, standardna vodikova elektroda, ali ona se često zamjenjuje s drugim referentnim elektrodama kao što su kalomelova elektroda ili elektrode Ag/AgCl jer je njezino održavanje zahtjevno, a njezina upotreba ponekad opasna zbog mogućnosti nastanka plina praskavca.

Kalomelova elektroda, čija shema je vidljiva na Slici 4., sastoji se od otopine zasićene živinim(I) kloridom (kalomelom) i različitih koncentracija kalijevog klorida (0,1 M , 1 M i 4,6 M).



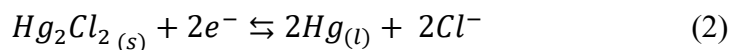
Slika 4. Shematski prikaz kalomelove elektrode [5]



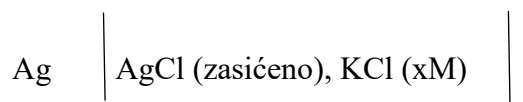
Elektrodni potencijal kalomelove referentne elektrode ovisi o koncentraciji kalijeva klorida. Uglavnom se koristi zasićena kalomelova elektroda. Njezin elektrodni potencijal pri koncentraciji kalijeva klorida od 4,6 M iznosi 0,2444 V pri temperaturi od 25 °C. Na Slici 5. prikazana je njezina građa. Sadrži platinu kao električni kontakt elektrode. Živa i živin(I) klorid čine pastu u zasićenom kalijevom kloridu koja je spojena s vanjskom cijevi ispunjenom zasićenim kalijevim kloridom. S otopinom analita stupa u kontakt putem pločice od sintera koja se nalazi na kraju vanjske cijevi.

Slika 5. Kalomelova elektroda [8]

Polureakcija (2) po kojoj kalomelova elektroda reagira je:

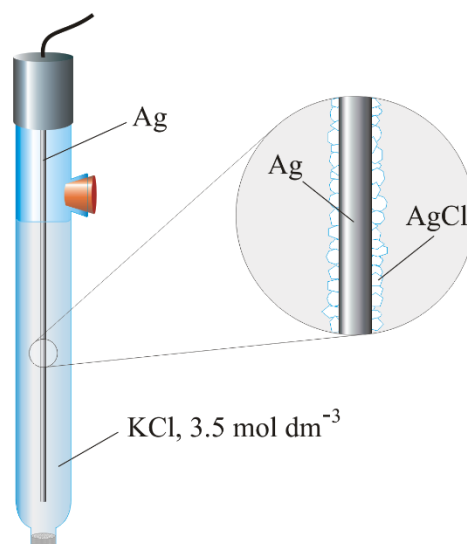


Srebro/srebrov klorid elektroda je elektroda koja se sastoji od srebrne elektrode uronjene u otopinu kalijeva klorida koja je zasićena sa srebrovim kloridom. Njezina građa vidljiva je na Slikama 6. i 7.



Slika 6. Shematski prikaz srebro/srebrov klorid elektrode [5]

Koncentracija kalijeva klorida u elektrodi srebro/srebrov klorid uglavnom iznosi 4,6 M, odnosno zasićena je, ili iznosi 3,5 M.



Slika 7. Srebro/srebrov klorid elektroda [9]

Reagira prema polureakciji (3):



Srebro/srebrov klorid elektrode imaju prednost, za razliku od kalomelovih elektroda, jer se mogu koristiti pri temperaturama većim od 60 °C. [2].

Potencimetrija se primjenjuje, na primjer, prilikom određivanja količine klorida u mlijeku što ukazuje na zdravstveno stanje krave muzare. Pri potencimetrijskoj titraciji koristi se srebro/srebrov klorid elektroda jer ne reagira s kazeinom te omogućava rad u kiselom mediju, dok klasična titracija, zbog rada s indikatorom, uzrokuje veliko odstupanje rezultata kao i ion-selektivna elektroda na koju djeluju prisutne masti i proteini. Zbog toga dobiveni rezultati ukazuju da je potencimetrija najpogodnija metoda, s obzirom na četiri različite metode iako se i kulometrijska titracija smatra dovoljno pouzdanom [10].

2.2. Indikatorska elektroda

Indikatorske elektrode su selektivne elektrode osjetljive na promjenu aktiviteta iona u otopini analita u koju je elektroda uronjena. Na temelju promjene aktiviteta iona u otopini analita se razvija elektrodni potencijal. Razlikujemo dva tipa indikatorskih metoda, a to su metalne i membranske indikatorske elektrode.

2.2.1. Metalne elektrode

Metalne elektrode dijele se na elektrode prvog reda, elektrode drugog reda, elektrode trećeg reda i inertne redoks elektrode [2].

Za elektrode prvog reda je karakteristično da je čisti metal u ravnoteži s otopinom kationa pripadnog metala. Potencijal ove elektrode računa se preko Nernstovog zakona. Ukoliko vrijedi jednadžba (4):



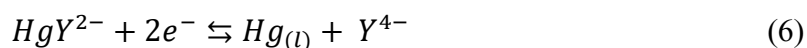
tada vrijedi jednadžba (5):

$$E_{ind} = E_{X^{n+}}^0 - \frac{0,0592}{n} \times \log \frac{1}{a_{X^{n+}}} = E_{ind}^0 + \frac{0,0592}{n} \times \log a_{X^{n+}} \quad (5)$$

E_{ind} predstavlja električki potencijal indikatorske elektrode, $E_{X^{n+}}^0$ je standardni elektrodni potencijal indikatorske metalne elektrode, a $a_{X^{n+}}$ je aktivitet iona.

Prisutnost sloja oksida na metalu, deformacije u njegovoj kristalnoj strukturi ili određene napetosti mogu utjecati na rezultat elektrodnog potencijala. Elektrode prvog reda nisu dovoljno selektivne pa reagiraju i sa drugim kationima. Osim toga, potrebno je paziti i na pH jer elektrode poput cinka i kadmija pri kiselom pH se otapaju, stoga se mogu koristiti samo u prisutnosti neutralnih i bazičnih otopina.

Elektrode drugog reda koriste se kao indikatori za slabo topljive taloge ili stabilne komplekse s odgovarajućim kationima. Jedna od važnih elektroda drugog reda je živina elektroda koja mjeri aktivitet $EDTA^{4-}$ u obliku kompleksa sa živinim ionom Hg^{2+} reakcijom (6):



Elektrode trećeg reda su elektrode koje reagiraju na različite vrste kationa. Elektrodni potencijal ovisi o aktivitetu kationa u otopini [11]. Primjer takve elektrode je živina elektroda koja detektira sol nastalu interakcijom EDTA s kalcijevim ionom [2]. Reakcija je prikazana jednadžbom (7).



Interne metalne elektrode najčešće su platina, zlato, paladij ili ugljik. One su indikator za potencijal redoks sustava. Služe za prijenos elektrona drugog redoks para. Primjer takve elektrode je elektroda srebro/srebrov oksalat na koju neizravno utječe koncentracija kalcijevih iona čija koncentracija kontrolira koncentraciju oksalatnih iona, kao i koncentraciju srebrovih iona [12].

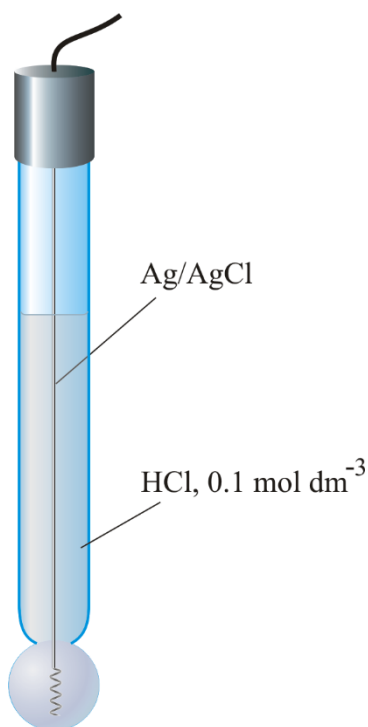
2.2.2. Membranske elektrode

Membranske elektrode su ion-selektivne elektrode. Nazivaju se i p-ionskim elektrodama jer prikazuju funkcije kao što su pH, pCa ili pNO₃. Postoje različite vrste ion-selektivnih membranskih elektroda koje ovise o vrste membrane od koje su načinjene. S obzirom na to, razlikuju se po fizikalnim i kemijskim svojstvima. Vrste membrana od kojih se elektrode mogu načiniti su kristalične i nekristalične. Nekristalične membrane se još dijele na staklo, tekućinu i nepokretnu ili imobiliziranu tekućinu. Svojstva koja su poželjna kod ion-selektivnih membrana su sljedeća: potrebna je minimalna topljivost u otopini analita, membrana mora provoditi električnu struju te membrana mora selektivno reagirati s ionima analita. Veze koje membrana tvori s ionima analita su ionske, kovalentne te van der Waalsove [2].

Najviše korištena elektroda na svijetu je staklena pH elektroda. Za razvoj staklene elektrode zaslužan je Max Cremer koji je prvi koristio takav tip elektrode i otkrio ovisnost elektrodnog potencijala o koncentraciji vodikovih iona s obje strane staklene membrane [7]. Takav članak načinjen je od staklene indikatorske elektrode i srebro/srebrov klorid elektrode ili zasićene kalomelove referentne elektrode kao što je vidljivo na Slici 8. Tanko pH-osjetljivo

staklo membrane se nalazi na samom kraju elektrode koja je ispunjena klorovodičnom kiselinom zasićenom sa srebrovim kloridom. Srebrna žica u otopini je srebro/srebrov klorid referentna elektroda koja je povezana s uređajem za mjerenje potencijala putem priključka, a na drugi priključak uređaja za mjerenje potencijala priključena je kalomelova elektroda.

Membrane staklene elektrode se sastoje od silikatnog stakla u kojem je svaki silicij povezan s četiri kisikova atoma, a svaki kisik dijeli dva silicija. U međuprostoru strukture nalaze se kationi koji neutraliziraju negativan naboj SiO_4^{4-} . Kationi iz navedenog međuprostora zaslužni su za vodljivost električne struje membrane jer su pokretni u rešetci. Površina staklene membrane prilikom mjerenja pH bi trebala biti hidratizirana. Mjerenje pH se odvija tako da se kationi iz međuprostora silikatnog stakla izmjenjuju s vodikovim ionima iz otopine u koju je uronjena elektroda.



Slika 8. Staklena elektroda [13]

Prilikom mjerenja pH sa staklenom pH elektrodom u članku dolazi do pojave četiri različita potencijala. Dva od njih su referentni potencijali elektroda. Treći potencijal se javlja na elektrolitnom mostu koji odjeljuje kalomelovu elektrodu od otopine elektrolita. Četvrti potencijal zove se granični potencijal. To je potencijal ovisan o pH vrijednosti otopine

analita. On je jednak razlici potencijala svake od dviju faza, gela i otopine. Potencijalu svake od faza ključan je aktivitet vodikovih iona koje sadrži.

Elektrode s tekućom membranom su elektrode koje mjere potencijal između otopine analita i tekućeg ionskog izmjenjivača koji selektivno veže ione analita. Primjer takve elektrode je elektroda s tekućom membranom na bazi poli(vinil-klorida) (PVC) (eng. *Polyvinyl chloride*) s ugrađenim kompleksom Cu^{2+} iona i rutina [14]. Princip na kojem radi elektroda s tekućom membranom je ta da sadrži vodljivu membranu koja selektivno veže bakrove ione, u ovom slučaju, iz unutrašnje otopine. Sastoji se i od srebro/srebrov klorid referentne elektrode. Karakterističan ionski izmjenjivač nalazi se na hidrofobnoj poroznoj pločici koja se nalazi na dnu elektrode s tekućom membranom. Ionski izmjenjivač, pod utjecajem sile teže, nošen organskim otapalom, odvaja analit od unutrašnje otopine. Potencijal nastaje kada se disocijacije otopine analita i unutrašnje otopine razlikuju jedna u odnosu na drugu zbog razlike u aktivitetu određenog iona kojeg veže ionski izmjenjivač.

Kristalične membranske elektrode su elektrode koje sadrže membranu sa slobodnim kationskim mjestima na kojima se selektivno vežu anioni. Elektroda za određivanje fluoridnih iona sadrži membranu načinjenu od lantanova fluorida koji je dopiran europijevim (II) fluoridom radi poboljšanja provodnosti. Membrana se nalazi između referentne otopine i otopine analita. Dio membrane koji je u interakciji s manjom količinom fluoridnih iona postaje pozitivna. Koncentracija fluoridnih iona može se promijeniti od 10^0 do 10^{-6} M [5]. Osim elektroda za određivanje fluoridnih iona, poznajemo i elektrode temeljene na srebrovim solima. Takva elektroda nastaje tako da se srebrove soli pomiješaju s kristalima srebrova sulfida u homogenu smjesu u omjeru 1:1. Na kraju postupka nastaje ploča koja ima dobru električnu provodnost jer se ioni srebra kreću u sulfidu. Topljivost srebrovog sulfida, kao i koncentracija s iona srebra ovisi o koncentraciji sulfida u otopini analita.

2.3. Potenciometrijska mjerenja

Izravnim potenciometrijskim mjerenjem određujemo aktivitet kationa ili aniona tako da izmjerimo potencijal indikatorske elektrode u ispitivanoj otopini i u otopini koja sadrži poznatu koncentraciju analita pomoću visokootopnog pH-metra. Izravne

potenciometrijske metode temelje se na jednadžbi (8) izvedenoj iz Nernstove jednadžbe, a ona glasi:

$$pX = -\log a_x = -\frac{E_{\text{članka}} - K}{0,0592/n} \quad (8)$$

Iz navedene jednadžbe izluči se električni potencijal koji je jednak razlici konstante K i umnoška potencijala s $\frac{0,0592}{n}$ za katione, a sumi istoga za anione kao što je prikazano jednadžbom (9):

$$E_{\text{članka}} = K \pm \frac{0,0592}{n} \times pX \quad (9)$$

Potenciometrijska titracija je način mjerenja potencijala pomoću indikatorske elektrode koja je povezana s količinom utrošenog titranta. Potenciometrijska titracija je pouzdanija od titracija uz kemijske indikatore, pogotovo pri titracijama obojenih ili zamućenih otopina, kao i za otkrivanje nepoznatih sastojaka. Završna točka pri potenciometrijskoj titraciji određuje se pomoću grafičkog prikaza potencijala kao funkcije volumena reagensa. Završna točka predstavlja maksimalnu vrijednost krivulje. Moguće je odrediti završnu točku i računanjem promjene potencijala između elektrolita i indikatorske elektrode po jedinici volumena titranta. Uvjet za određivanje završne točke grafičkim metodama je da reaktanti reagiraju u ekvimolarnom omjeru te da je djelovanje elektrode potpuno reverzibilno.

2.4. Primjena potenciometrije

Potenciometrija se u analitičkoj kemiji može primijeniti za određivanje fosfatnih iona pomoću ion-selektivne elektrode. Do detekcije dolazi tako da se smanjuje količina kationa u otopini zbog kemijske reakcije sa fosfatom. Prisutan kation koji se koristi je Cd^{2+} . Mana ove metode je moguća prisutnost kloridnih iona koji ometaju ion-selektivnu elektrodu [15]. Ova metoda primjenjiva je i u nuklearnoj industriji za određivanje prisutnosti uranija. Uranij(VI) se reducira u uranij(IV) s cinkovim metalom u kiselom mediju. Zatim se oksidira dodatkom peroksodisulfata. Neizreagirani peroksodisulfat se neutralizira dodatkom kalijeva

bromida te se višak bromida titrira potenciometrijski sa srebrom. Količina srebra je jednaka količini bromida koja je jednaka količini peroksodisulfata, a ona je jednaka količina uranija [16]. U prehrambenoj industriji koriste se ion-selektivne elektrode za kontrolu aniona i kationa u hrani i napitcima. Ion-selektivna elektroda za sulfitni ion ne postoji, stoga metoda kojom se određuje sulfitni ion temelji se na proučavanju sulfita s pasivnim elektrodama koje djeluju na interferente poput askorbata, urata i polifenolata. Pomoću redoks indikatora moguće je provesti titraciju tako da se sulfit oksidira pomoću joda i na taj način nastaje razlika elektrodnog potencijala. Što je veća razlika elektrodnog potencijala, to je veća koncentracija sulfita, odnosno koncentracija reducirane tvari [17]. Potenciometrijski je moguće izmjeriti koncentraciju halida¹ u zraku. Halid, koji predstavlja analit, se zarobi u filteru kroz koji prolazi zrak. Halidi s filtera se otope u otapalu i analiziraju pomoću ion-selektivne elektrode [18]. Kako bi se odredila aktivnost antioksidansa, njihova kemijska reakcija odvija se s posrednikom poput kalijevog heksacijanoferata (III) $K_3[Fe(CN)_6]$ ili kalijevog heksacijanoferata (II) $K_4[Fe(CN)_6]$ koji uzorkuje povećanje redoks potencijala. Kemijska reakcija se odvija u kalij-natrij-fosfat puferu pri pH 7,2. Iz izmjerenih podataka elektrodnih potencijala prije i poslije kemijske reakcije, aktivnost antioksidansa izračunava po formuli (10):

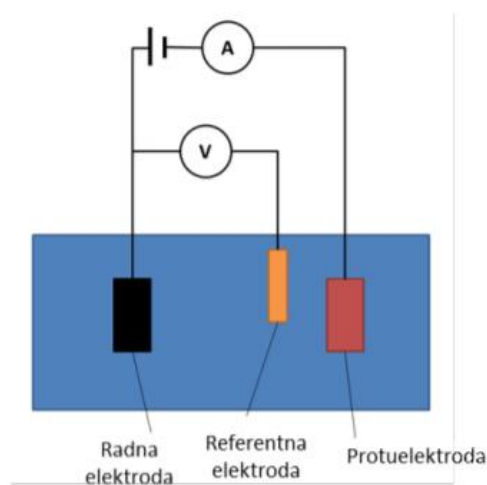
$$AOA = \pm \frac{c_{oks} - \alpha c_{red}}{1 + \alpha} \quad (10) [19].$$

¹ binarni kemijski spojevi halogenoga elementa u oksidacijskom stanju (-1) i nekoga drugoga elementa

3. Voltometrija

Povijesno, voltometrija je razvijena zahvaljujući znanstveniku koji se zove Jaroslav Heyrovsky koji je otkrio polarografiju [7]. Sadašnjim saznanjima možemo zaključiti da je polarografija voltometrija s kapajućom elektrodom od kojih je najčešća kapajuća živina elektroda koja uzrokuje promjenu jakosti struje koja teče kroz članak tijekom procesa, dok voltometrija s linearnom promjenom potencijala ili amperometrija je metoda koja sadržava radnu elektrodu stalne površine te na taj način omogućava stalnu jakost struje.

Voltometrija se temelji na mjerenju jakosti struje koja nastaje polarizacijom elektrode, indikatorske ili referentne. Polarizirana elektroda je ona na koju se primjenjuje napon određen Nernstovom jednačbom kako bi se odvijale oksidacija i redukcija. Osim toga, dolazi do adsorpcijskih procesa na površini elektrode, kao i prijenos elektrona putem elektrode [5].



Slika 9. Prikaz troelektrodnog sustava korištenog za voltometrijska mjerenja [14]

Članak voltetrije, vidljiv na Slici 9., sastoji se od tri elektrode koje su uronjene u otopinu elektrolita i analita. Otopina elektrolita u kojoj se analit nalazi mora biti inertna na prisutne elektrode, a zove se osnovni elektrolit. Tri elektrode koje su prisutne su radna ili mikroelektroda, referentna elektrode i pomoćna (protu) elektroda. Izvor signala je skup baterija s promjenljivim otpornikom. Njima teče istosmjerna struja.

3.1. Amperometrija

Prva provedena amperometrijska metoda opisana je od strane Ernsta Salomona u članku „Über eine galvanometrische Titriermethode“. Odredio je topljivost AgCl pod utjecajem struje. Ernst Salomon je bio suradnik Walthera Nernsta. On je pretpostavio i eksperimentalno potvrdio svoju teoriju ovisnosti napona i struje. Osim toga, otkrio je ovisnost koncentracije analita o struji koja protječe člankom i proučavao njihovu analitičku povezanost. [7].

Otpor referentne elektrode je toliko velik da njom uopće ne teče električna struja, nego struja teče od pomoćne elektrode do mikroelektrode. Zbog toga radna elektroda prilagodi struju tako da razlika potencijala između radne elektrode i referentne elektrode je identična naponu otpornika. S obzirom na to mjeri se jakost struje članka pri stalnom potencijalu koja se prikazuje ovisno o vremenu [2].

Mikroelektroda ili radna elektroda je elektroda izrađena najčešće od teflona ili poliklorotrifluoroetilena (Kel-F) koji su inertni materijali te od vodiča kao što su zlato, grafit, a mogu biti i poluvodiči poput kositra ili indijevog oksida. U obliku diska je te sadrži zataljenu žicu za spajanje. Najpogodnije mikroelektrode u voltametriji su živine jer imaju veliko područje negativnog potencijala zbog velikog prenapona vodika na njoj. Također sadrži svježu metalnu površinu koja brzo nastaje stvaranjem nove kapljice žive [5]. Takva mikroelektroda karakteristična je za polarografiju. Zove se kapajuća živina elektroda.

3.2. Hidrodinamička voltametrija

Hidrodinamička voltametrija je linearna voltametrija tijekom koje se kreću otopina ili elektrolit. Odvija se na više načina. Prvi način je da se otopina miješa velikom brzinom dok je u kontaktu s radnom elektrodom. Miješanje se postiže s magnetskim štapićem. Drugi mogući pristup je taj da se radna elektroda rotira konstantnom brzinom u otopini kako bi osigurala kretanje otopine, odnosno elektrolita. Osim toga, moguće je provesti hidrodinamičku volumetriju tako da otopina analita prolazi kroz cijev koja je povezana s radnom elektrodom. Hidrodinamička voltametrija se najčešće koristi za identifikaciju oksidansa ili reducensa. Tijekom elektrolize reagens se prenosi do površine elektrode s tri mehanizma: migracijom pod utjecajem električnog polja, konvekcijom uzrokovanom

miješanjem ili vibracijama i difuzijom zbog koncentracijske razlike između tekućine na površini elektrode i otopine. Dodavanjem viška inertnog elektrolita u voltometriji pokušavaju se spriječiti migracije. Kao što smo već spomenuli miješanjem se reakcija ubrzava, međutim postoje tri vrste miješanja. Turbulentno miješanje je kretanje tekućine u nedefiniranom smjeru koje se javlja daleko od elektrode. Bliže elektrodi strujanje postoje laminarno što znači da se slojevi kreću jedan uz drugi u smjeru paralelnom s površinom elektrode. Najbliže elektrodi laminarno strujanje ne postoji jer dolazi do trenja između elektrode i tekućine te se stvara Nernstov difuzijski sloj. Samo u Nernstovom difuzijskom sloju koncentracija produkata i reagensa se mijenja s obzirom na udaljenost od površine elektrode tako da se koncentracija produkata linearno smanjuje s udaljenošću od elektrode i približava se nuli, dok u ostalim dijelovima otopine analita koncentracija reagensa i produkata ostaje ista.

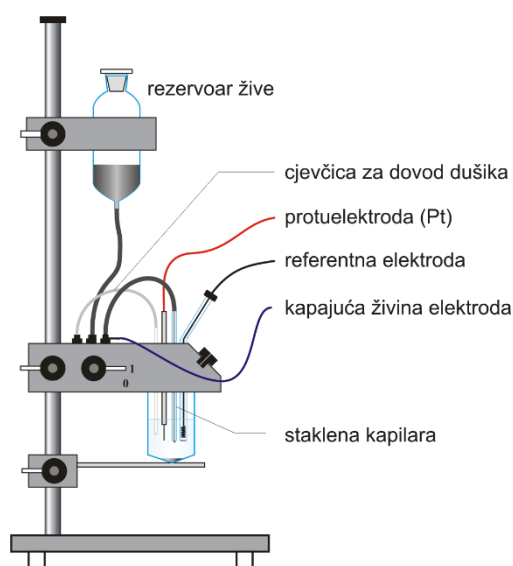
Konstantna struja voltometrijske ćelije određena je potencijalom. Struja određuje brzinu kojom reagens dolazi na površinu elektrode te je povezana s koncentracijskim gradijentom $\frac{dc}{dx}$. Njihova ovisnost određena je jednadžbom (11):

$$i = nFAD\left(\frac{dc}{dx}\right) \quad (11)$$

i je struja, n broj molova, F predstavlja Faradayevu konstantu. D je difuzijski koeficijent za reagens, a A je površina elektrode. Koncentracija reagensa označena je s dc , a dx je udaljenost od površine elektrode.

Voltamogram je graf koji prikazuje ovisnost jakosti struje članka o priključenom potencijalu u vremenu. Uglavnom može poslužiti za određivanje dva ili više sastojaka istovremeno ukoliko su dovoljno velike razlike polovalnih susjednih potencijala kako bi se mogla procijeniti struja difuzije. Na voltamogramu razlikujemo anodni val, katodni val, kisikov val i slično.

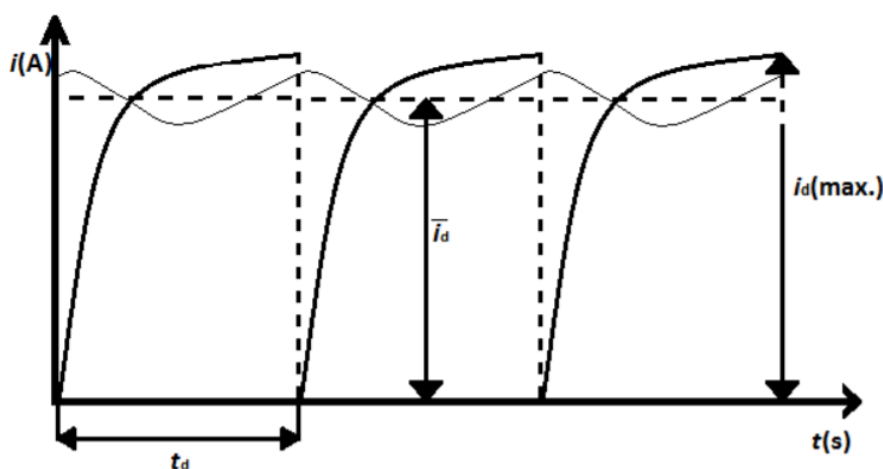
3.3. Polarografija



Slika 10. Kapajuća živina elektroda [20]

Polarografija je vrsta voltametrije koja zbog kapajuće elektrode žive, prikazane na Slici 10., uzrokuje promjenu jakosti struje. Kada se kapljica odvoji od staklene kapilare, struja je jednaka nuli. Povećanjem površine kapljice povećava se površina na kojoj dolazi do difuzije te se povećava i struja. Difuzijska struja je proporcionalna količini prisutnog analita i ona je jednaka razlici granične i osnovne struje. Promjena difuzijske struje prikazana je na Slici 11. Zbog toga je potrebno definirati prosječnu struju.

Prosječna struja je konstantna struja koja u vremenu trajanja kapljice t proizvodi istu količinu naboja kao što je proizvede promjenjiva struja tijekom istog vremena. Upotreba kapajuće živine elektrode, anode, zbog oksidacije žive je ograničena. Kapajuća živina elektroda uzrokuje nefaradejsku osnovnu struju, struju nastalu sporednim procesima, koja smanjuje osjetljivost metode pri nižim koncentracijama što onemogućava mjerenje difuzijske struje.



Slika 11. Grafički prikaz ovisnosti difuzijske struje o vremenu [21]

Primjer primjene klasične polarografije je određivanje toksičnih tragova metala u uzorku zemlje koja potječe iz Indije. Toksični metali koji su bili prisutni su olovo, nikal, cink i kadmij [21]. Polarografija s linearnom promjenom potencijala još se 1960-ih godina prestala primjenjivati u većini laboratorija jer je spora, ima skromne granice dokazivanja i nepogodne uređaje, stoga su se razvile diferencijalna pulsna polarografija i polarografija s pravokutnim valom koje su osjetljivije, pogodnije i selektivnije. Pri tim polarografijama moguće je zamijeniti kapajuću živinu elektrodu s drugim elektrodama, ali one tada mijenjaju naziv u diferencijalna voltometrija i voltometrija s pravokutnim valom.

Diferencijalna pulsna polarografija kao rezultat daje diferencijalnu krivulju nastalu mjerenjem razlike struje po pulsu pri različitim potencijalima. Potencijali se moraju razlikovati najmanje za 0,2 V kako bi se valovi u grafu mogli razlikovati. Diferencijalna pulsna polarografija ima veću osjetljivost od klasične polarografije zbog povećanja faradejske struje i zbog smanjenja nefaradejske struje nabijanja [5].

3.4. Primjena voltometrije, amperometrije i polarografije

Pri detekciji fosfata koristi se ion-selektivna metoda s kaliks[4]arenom i kaliks[6]arenom u PVC membrani. Navedeni areni postaju selektivni na fosfat pomoću uree. Međutim,, potenciometrija ne može razlikovati ione u otopini pa se oni analiziraju uz pomoć voltometrija, odnosno amperometrije. Ioni koji ometaju detekciju su nitratni i perkloratni ioni [15]. Voltometrija se može primijeniti i u nuklearnoj kemiji kako bi se odredila količina uranija u kalupu. Primjenjena metode ovisi o kalupu. Moguće je odrediti količinu uranija u vodi, aktivnost uranijevog kompleksa s kloranilinom, zatim proučavati oksidaciju i otapanje uranijevog dioksida u kiselini ili nekompleksirajućem mediju te na mnoge druge načine [16]. Oksidacija sulfita, kojeg možemo naći u vinima, je metoda kojom se detektira koncentracija toga aniona. Oksidacijom sulfitnog iona u sulfatni ion omogućeno je da se pomoću amperometrije određuje koncentracija aniona, odnosno sulfatnog iona [17]. Osim amperometrije, bitna je i polarografija koja se koristi pri određivanju arsena, kadmija i olova iz tla. Elektrodni sustav sastoji se od kapajuće živine elektrode u ulozi radne elektrode, referentna elektroda je zasićena Ag/AgCl elektroda, a platinska elektroda je pomoćna elektroda. Eksperiment se odvija tako da se prvo otpipetira uzorak u voltometrijsku ćeliju i doda se koncentrirana sumporna kiselina. Smjesa se zagrije na 150 °C kako bi se uklonila dušična kiselina. Nakon hlađenja, otopina kalijeva jodida i askorbinske kiseline se dodaje

smjesi koja se ostavi na sobnoj temperaturi oko 10 minuta te se doda voda, otopina bakrovih iona i koncentrirana klorovodična kiselina. Reakcijska smjesa se pročisti s plinom argonom. Arsen možemo prepoznati po tome što nakon katodne redukcije voltametrijska krivulja ima potencijal od -0,45 do -0,90 V. Kadmij i olovo se određuje anodnom voltametrijom pri kojoj se uzorak otpipetira u voltametrijsku ćeliju kojoj se doda koncentrirani HNO_3 i voda. Otopina se pročisti argonom. Voltametrijska krivulja za kadmij i olovo ima potencijal od 0,01 do 0,05V [22]. Osim teških metala iz tla, polarografija može analizirati i teške metale iz zraka tako da se čestice prikupe na filteru koji uglavnom predstavlja membrana s toliko malim porama da nijedna čestica ne prolazi kroz nju. Čestice iz zraka, s filtera se otapaju u jakoj kiselini pri određenoj temperaturi, ovisno o metalu koji određujemo [23]. Voltometrija je bitna i u farmaceutskoj industriji za određivanje aktivnih tvari kao što je paracetamol. On može biti strukturno promijenjen. Analiza se odvija pomoću klasične polarografije i diferencijalno pulsne polarografije. Prvo se određuje polarogram paracetamola, a zatim modificirani N-metilparacetamol. Ako povećanjem koncentracije paracetamola u uzorku dolazi i do povećanje difuzijske struje, dokazano je da se u analiziranom uzorku stvarno nalazi paracetamol [21].

4. Elektrogravimetrija

Elektrogravimetrija je elektroanalitička metoda kod koje dolazi do taloženja produkta na radnoj elektrodi. Njezina upotreba započela je objavom članka Wolcotta Gibbsa pod nazivom „*On the electrolytic precipitation of copper and nickel as a method of analysis*“ [7]. Razlikujemo dvije vrste elektrogravimetrije. Jednu vrstu karakterizira izvor napona koji kontrolira brzinu reakcije tako da čini dovoljno veliku istosmjernu struju za odvijanje elektrolize u poželjnom vremenu, a druga vrsta koja se naziva potencioštatički postupak ili postupak uz kontrolu potencijala katode/anode. Najčešća reakcija je taloženje metala na čvrstoj elektrodi. To je reakcija koja se odvija na radnoj elektrodi. Međutim, taloženjem iona na elektrodu dolazi do pada napona koji uzrokuje koncentracijsku polarizaciju. Koncentracijska polarizacija je pojava kada ioni ne stižu na površinu katode te se ne može održati željena struja. Tada je potrebno povećati potencijal katode kako bi se smanjila koncentracijska polarizacija. Povećanjem potencijala može doći i do taloženja na anodi. Kako bi to izbjegli koristi se uređaj za održavanje stalnog potencijala katode, potencioštat. Njegova uloga je da kontrolira potencijal između radne elektrode i referentne elektrode [5]. Ideja o kontroli potencijala pojavila se 1907. godine od strane Henryja J.S. Sanda i Arthura Fischera [7]. Potencijal katode i potencijal između radne elektrode i referentne elektrode povezan je tako da smanjenjem napona između radne i referentne elektrode prilikom nepoželjnog taloženja dolazi do smanjenja potencijala katode čime se sprječava sutaloženje [5]. Primjer takve metode je izlučivanje bakra iz bakrova (II) sulfata. Reakcija na katodi prikazana je jednadžbom (12):



a na anodi jednadžbom (13):



Potencijal katode određen je iz Nernstove jednadžbe (14):

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \times \ln \frac{c(\text{Cu}^{2+})}{c(\text{Cu}^0)} \quad (14) \quad [11].$$

4.1. Primjena elektrogravimetrije

Elektrogravimetrija se primjenjuje kako bi se otkrilo anodno ponašanje željeza u sulfatnom mediju. Članak se sastoji od dvije elektrode zlata koje se nalaze sa suprotne strane elektrode načinjene od kvarca² koja predstavlja anodu. Jedna zlatna elektroda je radna elektroda, dok druga omogućava povezivanje sa izvorom struje. Anoda prekrivena željezom pripremljena je tako da se galvanskim člankom vezao sloj željeza na kristale kvarca. Kako bi uklonili vodik koji ometa preciznost i točnost metode, uzorak je ispiran s plinom argona. Nakon toga, površina željeza je ispolirana s glinicom³. Čistoća željeza provjerena je pomoću rendgenskih zraka. Elektrokemijsko ponašanje željeza se podudaralo s ponašanjem istog metala u svom čistom obliku [23]. Elektrogravimetrijom moguće je ispitati svojstva hibridne membrane koja služi kao prijenosnik protona. Prvo ju je potrebno izolirati iz uzorka pomoću elektrogravimetrije. Za to nam je potrebna zasićena kalomelova elektroda u funkciji referentne elektrode. Radna elektroda je kvarc s tragovima zlata, a pomoćna elektroda je načinjena od platine. Prilikom izvođenja ovog eksperimenta potreban je rezonator i oscilator, kao i analizator frekvencija i potencijostat. Radna elektroda se polarizira pri određenom potencijalu pri čemu dolazi do preklapanja amplituda potencijala što uzrokuje promjenu u ravnotežnoj frekvenciji, a time dolazi i do promjene struje. Takva pojava omogućuje prijenos mase uzorka, odnosno čestica hibridne membrane koja je sada izolirana i moguće ju je daljnje obrađivati [24]. Korozija je proces trošenja konstrukcijskog materijala pod kemijskim i biološkim djelovanjem. Moguće ju je proučavati pomoću elektrogravimetrije. Bakar se najprije otopi u sulfatnom mediju s elektrode kvarca koja predstavlja radnu elektrodu i rezonator. Radna elektroda je spojena na oscilator koji je potreban ukoliko dođe do prigušenja. Odabrana je Millerova konfiguracija što znači da je radna elektroda spojena s tлом kako bi lakše izveli eksperiment. Uređaj oscilira proporcionalno frekvenciji na radnoj elektrodi, a kad se masa radne elektrode promijeni dolazi do promjene u frekvenciji oscilatora [25]. Odvijanje reakcije s vodljivim polimerom uključuje dva procesa: prijenos elektrona između elektroda i vodljivost polimera kako bi oksidirao ili reducira tanke slojeve na elektrodi. Prijenos i difuzija iona iz otopine prema ili od sloja održava naboj neutralnim. Kako bi odredili spoj koji je uključen u procjenu odlučujućeg koraka i kako bi odredili odlučujući korak reakcije koristimo elektrogravimetriju koja omogućuje promjenu u masi i povezuje je s nabojem koji prolazi površinom elektrode, polimera ili otopine koja se

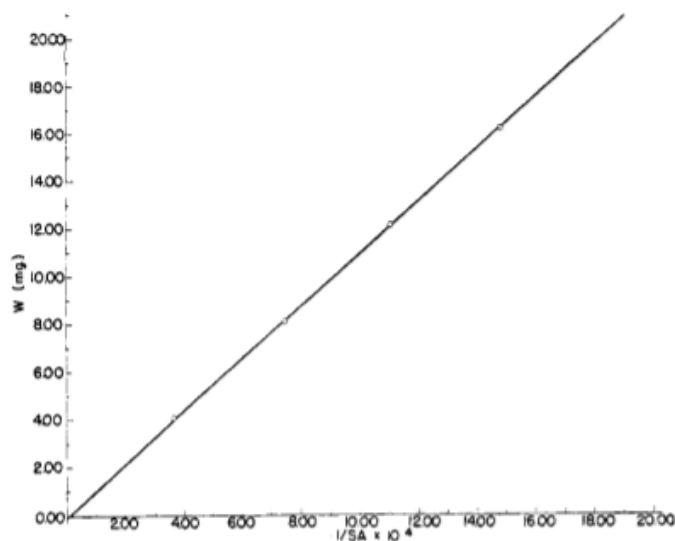
² kristalni oblik silicijeva dioksida

³ Dehidratirani aluminijev oksid

određuje. Spoj koji je uključen u kontrolu naboja može se odrediti tijekom redoks procesa na tankom sloju pomoću atomske mase [26]. Osim toga, elektrogravimetrija može poslužiti za određivanje sastava legura. Pri određivanju sastava legure aluminija moguće je odrediti količinu cinka kojeg sadržava. Prvo je potrebno odrediti standardnu krivulju pomoću određenog volumena otopine aktivnog cinka koji se dodaje u otopine različitih količina cinka. Nakon dodatka natrijevog hidroksida u svaku od otopina, natrijev hidroksid je razrijeđen i elektroliziran u ćeliji. Cink je istaložen na bakrovoj katodi nakon elektrolize i mjeri se njegova aktivnost te iz dobivenih podataka računa se njegova specifična aktivnost pomoću jednadžbe (15):

$$S. A. = \frac{A}{W+w} \quad (15)$$

u kojoj je W masa cinka prije nego je otopini dodana aktivna otopina, a w je količina dodanog cinka u alikvotu aktivne otopine. A je aktivnost dodana u alikvot od aktivne otopine. Nakon što je načinjena standardna krivulja koja je vidljiva na Slici 12., aluminijeva legura otopi se u otopini kiseline i vodikovog peroksida. Nakon uklanjanja neotopljenog taloga dekantiranjem u kojem se nalaze ostali teški metali koji mogu biti prisutni u leguri, ostatak se otopi dodatkom dušične kiseline. Isti volumen aktivnog cinka dodaje se u nepoznate cinkove otopine. Volumen otopine se smanjuje taloženjem cinka na elektrodu načinjenu od platine s primjesama bakra, a nastali talog se otapa dodatkom kiseline. Cink se sada nalazi na atomima bakra, a specifična aktivnost vezanog cinka je poznata te se njegova količina može iščitati iz standardne krivulje [27].



Slika 12. Odnos specifične aktivnosti o masi [27].

5. Kulometrija

Kulometrija je metoda koja mjeri količinu elektrona koja je potrebna da se analit prevede u drugo oksidacijsko stanje. Kulometrija je brža metoda od gravimetrijske jer ju je moguće automatizirati, ali zajedničko im je da se razlikuju od potenciometrijske po tome što im je potrebna struja za njihovo odvijanje.

Skup elektrona čini električni naboj čija je mjerna jedinica kulon i farad. Kulon se definira kao količina električkog naboja koja se prenese konstantnom strujom I od jednog ampera u vremenu t . Električni naboj opisan je jednažbom (16):

$$Q = I \times t \quad (16)$$

Farad je količina naboja koja na nekoj elektrodi proizvede jedan ekvivalent kemijske promjene te se može izraziti iz jednažbe (17):

$$n_A = \frac{Q}{nF} \quad (17)$$

n_A predstavlja broj molova analita, n je broj elektrona u polureakciji analita, a F je Faradayeva konstanta koja se računa na način prikazan jednažbom (18):

$$F = 6,02214 \times 10^{23} \frac{e^-}{mol e^-} \times 1,60218 \times 10^{-19} \frac{C}{e^-} = 96\,485 \frac{C}{mol e^-} \quad (18)$$

Pomoću tih formula moguće je izračunati masu analita nakon promijene oksidacijskog stanja na elektrodi pomoću struje.

Kulometrijske metode se dijele na potencioštatičku i amperostatičku kulometriju.

5.1. Potenciostatička kulometrija

Pri potenciostatičkoj kulometriji potencijal radne elektrode se održava konstantnim. Struja je na početku visoka, ali se smanjuje napredovanjem reakcije i postiže nulu kada je sav analit uklonjen iz otopine.

5.2. Amperostatička kulometrija

Amperostatička kulometrija koristi konstantnu jakost struje koja se proizvodi pomoću amperostata. Ona prolazi kroz članak dok ne završi kemijska reakcija. Iz dobivenih podataka se zatim računa količina naboja koja je potrebna za završetak reakcije. Amperostatička kulometrija još se naziva i kulometrijska titracija. Kulometrijske titracije su razvijene za sve vrste volumetrijskih reakcija kao što su neutralizacijske, redoks reakcije, reakcije taloženja te reakcije stvaranja kompleksa. Kako bi iskorištenje struje za analit bilo 100% potreban je suvišak reagensa, koji u reakciji s analitom stvara produkt, da bi se smanjio efekt koncentracijske polarizacije. Završna točka u kulometrijskim titracijama određuje se pomoću adsorpcijskog indikatora ili potenciometrijski [2].

5.3. Primjena kulometrije

Uzorak uranijeva dioksida, odnosno njegova molekulska masa, određuje se kulometrijom. Usitnjeni uzorak oksida kojem je potrebno odrediti stehiometriju stavi se u tikvicu u kojoj se nalazi 20 mL deoksidirane 85%-tne fosforne kiseline. Helij se nalazi iznad reakcijske smjese kako bi onemogućio prisutnost zraka koji bi oksidirao uzorak. Tikvica se zagrijava. Nakon otapanja uzorka, ohlađenoj otopini se doda 80 mL deoksidirane 1 M sumporne kiseline i destilirane vode do 100 mL. 1 mL tako priređene otopine uranijeva dioksida se doda u 10 mL 1 M sumporne kiseline u elektrolitičku ćeliju u kojoj dolazi do redukcije uzorka iz uranija u uranij(VI) pomoću cerijevog sulfata [28]. Osim za određivanje molekulske formule, kulometrija može poslužiti i za određivanje sastava tvari. Primjer je određivanje mase plutonija prisutne u otopini načinjene od prethodno navedenog metala visoke čistoće i 6 M HCl kulometrijskom titracijom unutar elektrokemijskog članka [29]. Elektrokemijska reakcija bi trebala biti potpuna što znači da se cijeli dodani uzorak treba

oksidirati ili reducirati. Potreban je uzorak smjese koji predstavlja reprezentativan uzorak s obzirom na ukupnu smjesu. Može doći do nepotpune reakcije na elektrodama, stoga je poželjno koristiti i voltamograme pomoću kojih se može odrediti i količina tvari koje nisu dio elektrokemijske reakcije članka. Kulometrija se može koristiti i pri analizi smjesa kao što su manganov dioksid (MnO_2)-željezovi oksihidroksidi ($FeOOH$), živin (II) sulfid (HgS)-živin (II) oksid (HgO), živin (II) oksid (HgO)-olovov (II) oksid (PbO) [30]. Kulometrija se koristi za određivanje kapaciteta antioksidansa u ljudskoj krvi pomoću titracije bromidom s dvije platinske elektrode. Jedna platinska elektroda predstavlja radnu elektrodu, a druga pomoćnu elektrodu. Kada struja indikatora postigne određenu vrijednost, alikvot ljudske krvi ili plazme dodaje se u ćeliju te se pokreće vremenski brojač. Završetak titracije je kada struja indikatora poprimi vrijednost jednaku početnoj. Vremenski brojač staje te se isključuje strujni krug [31]. Ispitivanje i detekcija nanočestica metala također se odvija pomoću kulometrije koja se temelji na promjeni struje prilikom sudara nanočestica s površinom elektrode [32].

6. Konduktometrija

Elektroanalitička metoda koja se zove konduktometrija temelji se na mjerenju električne vodljivosti. Među prvim konduktometrijskim mjerenjima bila su ona koja su izveli Henry Cavendish i Andreas Baumgartner koji su proučavali vodene otopine soli i mineralne vode iz Austrije, Bad Gastein [7]. Električna vodljivost se definira kao recipročna vrijednost otpora R . Električna vodljivost je brzina prijenosa električnog naboja kroz otopini ili talinu. Ovisna je o parametrima vidljivim u jednadžbi (19), a to su količina i pokretljivost elektrona u metalima, elektrona i šupljina u poluvodičima ili o ionima u otopinama i talinama soli. Ovisi o površini presjeka toka električne struje i o razmaku elektroda.

$$G = \kappa \frac{A}{l} \quad (19)$$

κ predstavlja električnu provodnost otopine.

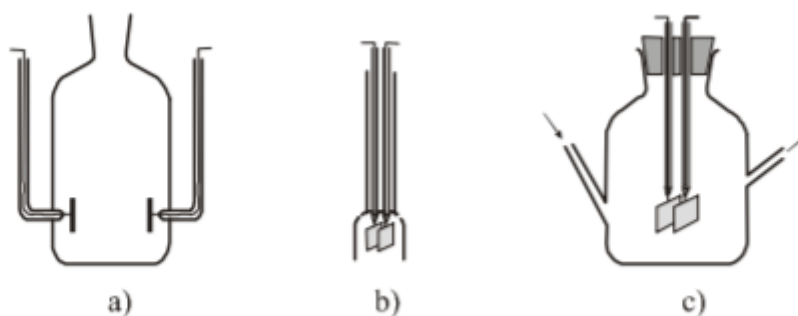
Povećanjem temperatura povećava se energija molekula koje postaju pokretljivije zbog čega raste provodnost otopine, a time i vodljivost.

Pri konduktometrijskim titracijama pomoću mjerenja električne vodljivosti određuje se završna točka reakcije titracijom. Pokretljivost elektrona u otopini ovisi o električnom polju koje nastaje uranjanjem elektroda u otopinu koja se povećava povećanjem jakosti električnog polja. Jakost struje kroz otopinu definiramo Ohmovim zakonom (20):

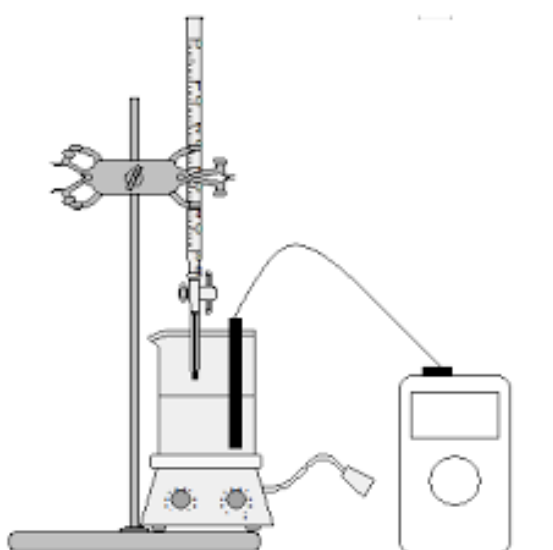
$$I = \frac{E}{R} \quad (20)$$

u kojem E predstavlja napon, a R električni otpor otopine.

Promjena električna vodljivost se mjeri u konduktometrijskim ćelijama čije su vrste prikazane na Slici 13. pomoću konduktometrijske titracije koja se odvija dodatkom titranta pomoću aparature prikazane na Slici 14.



Slika 13. tipovi konduktometrijskih ćelija: a) ćelije u obliku boce za tekućine, b) ćelija za uranjanje, c) protočna ćelija [33]



Slika 14. Konduktometrijska titracija [34]

Nakon svakog dodatnog obroka titanta, mjeri se vodljivost otopine. Iz dobivenih vrijednosti ucrtavamo titracijsku krivulju. Titracijska krivulja je grafički prikaz ovisnosti promjene vodljivosti otopine i dodanog volumena titranta u ćeliji. Na grafičkom prikazu moguće je uočiti dva pravca koja se sijeku u točki ekvivalencije.

Ukoliko nam je poznata konstanta ćelije C koja se najčešće određuje eksperimentalno, električnu vodljivost otopine moguće je odrediti pomoću električne provodnosti formulom (21).

$$\kappa = G \times C \quad (21)$$

Električna provodnost i koncentracija otopine povezani su molarnom provodnosti elektrolita λ . Njihov odnos prikazan je jednačbom (22):

$$\lambda = \frac{\kappa}{c} \quad (22)$$

Molarna provodnost opada povećanjem koncentracije što je vidljivo iz prethodno napisane formule. Molarna provodnost jakih elektrolita porastom koncentracije malo opada zbog jakog privlačenja iona, a molarna provodnost slabih elektrolita pri malim koncentracijama se ponaša kao jaki elektrolit, a pri većim koncentracijama molarna provodnost jako opada.

Kohlrauschov zakon, odnosno zakon o nezavisnoj migraciji iona, definira doprinos svake ionske vrste molarnoj provodnosti elektrolita. Granična molarna provodnost predstavlja molarnu provodnost otopine pri beskonačnom razrijeđenju. Ona ovisi o graničnoj električnoj pokretljivosti iona u elektrolitu. Primjenom Kohlrauschovog zakona računa se granična molarna provodnost slabih elektrolita koje ne možemo odrediti eksperimentalno, za razliku od granične molarne provodnosti jakih elektrolita koju je moguće eksperimentalno odrediti.

Prilikom djelovanja električnog polja, osim električne sile na pokretljivost iona djeluje i sila trenja. Ta pojava opisana je Stokesovim zakonom (23):

$$u = \frac{ez}{6\pi\eta r} \quad (23)$$

gdje je η viskoznost, a r je radijus iona.

Kada se sila trenja i električna sila izjednače, ioni zauzimaju konstantu brzinu ukoliko se nalaze u otopini jakih elektrolita koja je razrijeđena.

Pri većim koncentracijama dolazi do veće interakcije iona u otopini te se pojavljuju dva efekta koja smanjuju provodnost elektrolita. Relaksacijski efekt opisuje raspored iona u otopini tako da se oko negativnog iona nalazi više pozitivnih, nego negativnih iona, a oko pozitivnog iona se nalazi više negativnih, nego pozitivnih iona koji su raspoređeni u ionskoj ovojnici. Zbog istog naboja suprotnog predznaka iona i njegove ovojnice, utjecajem električne sile oni putuju u različitim smjerovima zbog čega dolazi do smanjenja pokretljivosti centralnog atoma koji pokušava privući svoju ionsku ovojnicu. Tim opiranjem utjecaja električnog polja nastaje asimetrijski ili relaksacijski efekt. Elektroforetski efekt je pojava pri kojoj dolazi do smanjenja provodnosti elektrolita jer dolazi do povećanja sile trenja prilikom kretanja iona suprotno od smjera molekula otapala koje prate ione suprotnog naboja [33].

6.1. Primjena konduktometrije

Konduktometrija je elektroanalitička metoda koja ima široku primjenu u analitičkoj kemiji. Jedna od njih je ispitivanje kvalitete sireva s plavom plijesni mjerenjem elektroprovodljivosti. Ispitivani uzorci sira gorgonzole i roquenforta sadrže sastojke koji potječu iz mlijeka te oni različito utječu na električnu provodljivost. Primjeri takvih sastojaka jesu soli, natrijev i kalijev klorid te aminokiseline. Na krajnje vrijednosti vodljivosti uzoraka utjecao je neujednačen sastav pojedinih dijelova sira, kao i subjektivne i objektivne pogreške koje su prisutne prilikom svake analize. Rezultat ovog eksperimenta je da kroz dva mjeseca provodljivost sira i kore sira roqueforta se smanjuje, a nakon toga dolazi do porasta provodljivosti. Kod gorgonzole dolazi do smanjenja provodljivosti sira, kao i provodljivosti kore. Nakon nekog vremena provodljivost kore se počne povećavati. Razlog takvom ponašanju je promjena pH zbog nastajanja plijesni koja je povećava što uzorkuje da nakon tri mjeseca dolazi do obrnute provodnosti. Provodnost sira je veća s obzirom na provodnost kore. Zaključak je da trajnost proizvoda je duga onoliko koliko je potrebno da se postigne minimalna vrijednost provodljivosti sira [35]. Osim u prehrambenoj industriji, konduktometrija je značajna i u farmaceutskoj industriji. Amoksicilin je antibiotik koji inhibira sintezu bakterijskih stanica. Njegov uzorak se odvaže te stavi u tikvicu u kojoj se nalazi metanol. Otopina se titrira s 0,0998 M NaOH. Elektrode konduktometra, prethodno kalibriranog s 0,01 M KCl, se urone u titriranu otopinu te se izmjeri električna vodljivost [36]. Osim amoksicilina kao aktivnog sastojka farmaceutskih proizvoda moguće je odrediti i levofloksacin na sličan način. Levofloksacin je lijek za liječenje infekcija mokraćnog i respiratornog sustava. Uzorak levofloksacina se odvaže te premjesti u tikvicu u kojoj se nalazi 30 mL etanola. Otopina se titrira s 0,1 M NaOH. Elektrode konduktometra se urone u titriranu otopinu te se mjeri električne vodljivosti otopine. Konduktometar je prethodno potrebno kalibrirati na već opisan način [37]. Konduktometrija je značajna i u kemiji atmosfere jer sudjeluje u određivanju količine amonijaka u atmosferi mjereći njezinu provodnost tako da se uvode uzorci zraka u konduktometar pomoću zračne pumpe i otapaju se u vodenoj otopini natrijeva sulfata ($2 \times 10^{-7} \text{M}$) kako bi se spriječila nelinearnost vodljivosti smjese prilikom mjerenja [38]. Osim toga, tom metodom mogu se analizirati različiti uzorci vode koji trebaju biti reprezentativni. Kemijski sastav vode, odnosno otopljeni anioni i kationi koji se nalaze u vodu, detektiraju se pomoću konduktometrijskog detektora [39].

7. Zaključak

Elektroanalitičke metode proučavaju povezanost električnih pojava i kemijskih reakcija na temelju zakona elektromagnetizma, odnosno oksido-redukcijskim reakcijama, pri čemu se saznaju svojstva i struktura tvari. U elektroanalitičke metode svrstavamo potenciometriju, voltometriju, elektrogravimetriju, kulometriju te konduktometriju. Navedene metode razlikuju se po svojstvima električne struje koja, direktno ili indirektno, ovisi o koncentraciji analita. Potenciometrija je karakteristična po tome što se mjeri potencijal pomoću indikatorske elektrode koja je povezana s količinom utrošenog titranta pri potenciometrijskim titracijama. Za odvijanje reakcije prilikom potenciometrijskog mjerenja nije potreban izvor struje, za razliku od konduktometrije i kulometrije, jer ju pokreće oksido-redukcijska reakcija. Kulometrijska metoda je metoda koja mjeri količinu elektrona koja je potrebna da se analit prevede u drugo oksidacijsko stanje i istaloži na elektrodi, dok konduktometrija mjeri električnu vodljivost otopine ili taline elektrolita koja ovisi o količini i pokretljivosti elektrona u metalima, elektrona i šupljina u poluvodičima ili o ionima u otopinama i talinama soli, ovisi o površini presjeka toka električne struje i o razmaku elektroda, kao i o temperaturi. Voltometrija se može podijeliti na amperometriju i polarografiju. Razlika između amperometrije i polarografije je ta što amperometrija sadržava konstantu površinu radne elektrode, a time i električni potencijal, za razliku od polarografije čija se površina radne elektrode mijenja kapanjem žive jer se koristi kapajuća živina elektroda. Najpogodnija metoda od navedenih je ona koja je najosjetljivija, najpreciznija i najtočnija za određeni eksperiment, ovisno o analitu.

8. Literatura

1. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=17616> (30.6.2020.)
2. D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, Principles of Instrumental Analysis, David Harris, Belmont, 2007.
3. <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=Daniellov+%C4%8Dlanak> (2.7.2020.)
4. <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=Nernstova+jednad%C5%+za+elektrodni+potencijal> (30.6.2020.)
5. D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
6. <http://prelog.chem.pmf.hr/~ernest/3302/elektrokemija.pdf> (9.7.2020.)
7. K.H. Lubert, K. Kalcher, Electroanalysis, Vol. 22 (2010.), 1937-1946.
8. <https://glossary.periodni.com/rjecnik.php?hr=elektroda> (2.7.2020.)
9. <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=srebro%2Fsrebrov+klorid+elektroda> (2.7.2020.)
10. A. Palić, A. Mijatović, Primjena ion-selektivne elektrode za određivanje klorida u mlijeku, Prehrambeno biotehnološki fakultet, Zagreb, 1980., 21-22.
11. J.G. Webster, The measurement, instrumentation and sensors handbook, Springer-Verlag GmbH & Co. KG, Heidelberg, 1999.
12. R.A. Meyers, Encyclopedia of Physical Science and Technology, Elsevier Science Ltd., Toronto, 2001.
13. <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=staklena+elektroda> (2.7.2020.)
14. M. Medvidović-Kosanović, Elektroanalitička karakterizacija elektrode s tekućom membranom na bazi PVC-a s ugrađenim kompleksom Cu iona i rutina, 3. dan elektrokemije, (Š.K. Lovrić, V. Cuculić, I. Novak, D. Jadreško), Institut „Ruđer Bošković“, Zagreb, 2012., 7-8.
15. S. Berchmans, T.B. Issa, P. Singh, Elsevier, Vol. 729 (2012.), 7-20.
16. A. Shrivastava, J. Sharma, V. Soni, Various electroanalytical methods for the determination of uranium in different matrices, Bulletin of Faculty of Pharmacy Cairo University, Cairo, 2012.
17. A. Isaac, J. Davis, C. Livingstone, A.J. Wain, R.G. Compton, , Elsevier, Vol. 25 (2006.), 589-598.

18. K. Ashley, , *Electroanalysis*, Vol. 6 (1993.), 805-820.
19. K.Z. Brainina, A.V. Ivanova, E.N. Sharafutdinova, E.L. Lozovskaya, E.I. Shkarina, Elsevier (2006.), 13-18.
20. <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=kapaju%C4%87a+%C5%BEivin+a+elektroda> (6.7.2020.)
21. M. Masjar, *Polarografija*, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2017.
22. J. Kowalska, B. Krasnodebska-Ostrega, J. Golimowski, *Electroanalytical methods for determination of the metal content and acetic-acid-available metal fractions in soils*, Warsaw University, Chemistry Department, Varšava, 2002.
23. C. Gabrielli, M. Keddam, F. Minouflet, H. Perrot, *Electrochimica Acta*, Vol. 41 (1996.), 1217-1222.
24. L. To Thi Kim, O. Sel, C. Debiemme-Chouvy, C. Gabrielli, C. Laberty-Robert, H. Perrot, C. Sanchez, *Electrochemistry Communications*, Vol. 12 (2010.), 1136-1139.
25. W.H. Smyrl, D.D. Macdonald, W.J. Lorenz, , *The Electrochemical Society*, Vol. 89 (1989.), 156.
26. C. Gabrielli, H. Perrot, *The Electrochemical Society*, Vol. 106 (2002.), 3182-3192..
27. K. Theurer, T.R. Sweet, *Analytical Chemistry*, Vol. 25 (1953.), 119-121.
28. R.W. Stromatt, R.E. Connally, *Analytical Chemistry*, Vol. 33(1961.), 345-346.
29. W. Shults, *Talanta*, Vol. 10 (1963.), 833-849.
30. F. Scholz, B. Lange, A. Jaworski, J. Pelzer, *Analytical Chemistry*, Vol. 340 (1991.), 140-144.
31. G.K. Ziyatdinova, H.C. Budnikov, V.I. Pogorel'tzev, T.S. Ganeev, , Elsevier, (2006.), 800-805.
32. N.V. Rees, Y.G. Zhou, R.G. Compton, , *ChemPhysChem*, Vol. 12 (2011.), 1645-1652.
33. I. Piljac, *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2010.
34. <http://www.rudarska.hr/wp-content/uploads/2018/02/Vjezba-14.-Konduktometrijska-titracija.pdf> (9.7.2020.)

35. Lj.M. Lalić, N. Ciković, Ispitivanje kvalitete sireva s plavom plijesni mjerjenjem elektroprovodljivosti, Prehrambeno biotehnološki fakultet, Zagreb, 1985., 329-335.
36. G. Altiočka, N.Ö. Can, H.Y. Aboul-Enein Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies, Vol. 30 (2007.), 1333-1341.
37. G. Altiočka, Z. Atkosar, N. Can, , Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, Vol. 30 (2002.), 881-885.
38. B. Lee, C.K. Lee, D.S. Lee, Bull. Korean Chem. Soc., Vol. 32 (2011.), 2039-2044.
39. M. Denžić Lugomer, V. Jaki Tkalec, D. Pavliček, M. Kiš, J. Sokolović, D. Majnarić, Croatian Journal of Food Technology, Vol. 11 (2016.), 176-181.